PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/21603 A61K 7/13, C09B 51/00 A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. August 1995 (17.08.95)

DE

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/00358 (81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH,

(22) Internationales Anmeldedatum: 1. Februar 1995 (01.02.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 04 198.5

10. Februar 1994 (10.02.94)

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROSE, David [GB/DE]; Am Eichelkamp 223, D-40723 Hilden (DE). MEINIGKE, Bernd [DE/DE]; Scheidemannstrasse 17a, D-51371 Leverkusen (DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carl-Schmid-Strasse 113, D-40595 Düsseldorf (DE).

(54) Title: 2-FLUORO-6-NITROANILINES

(54) Bezeichnung: 2-FLUOR-6-NITROANILINE

(57) Abstract

T.

ί

The use of 2-fluoro-6-nitroanilines for dyeing fibres is disclosed, in particular keratin fibres, as well as novel 2-fluoro-6-nitroanilines and 2-fluoro-6-nitroaniline-containing hair dyes.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von 2-Fluor-6-nitroanilinen zum Färben von Fasern, insbesondere Keratinfasern sowie neue 2-Fluor-6-nitroaniline. Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind 2-Fluor-6-nitroaniline enthaltende Haarfarbemittel.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| ΑU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumānien |
| CA | Kanada | KE | Кепуа | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |
| | | | | | |

7

i

"2-Fluor-6-nitroaniline"

Gegenstand der Erfindung sind 2-Fluor-6-nitroanilin-Farbstoffe zum Färben von Fasern natürlichen Ursprungs und synthetischen Fasern.

In der Färberei spielen die direktziehenden Farbstoffe eine herausragende Rolle. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein direktziehender Farbstoff ein Farbstoff, der aus einem für die jeweils zu erzielende Färbung geeigneten Medium direkt auf die Faser aufzieht.

Es besteht - insbesondere in der Haarfärberei - ständig Bedarf an neuen Farbstoffen, die den hohen an Lichtechtheit, Waschechtheit, Reibechtheit, Farbbrillanz und Aufziehvermögen gestellten Anforderungen entsprechen.

Nitroaromaten, die mit mindestens einem Fluoratom und einer Aminogruppe substituiert sind, sind z.B. aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 37 07 273, DE 39 17 114 und DE 40 18 335 bekannt.

Es wurde nun gefunden, daß ganz bestimmte 2-Fluor-6-nitroaniline die obengenannten an direktziehende Farbstoffe gestellten Anforderungen in besonderem Maße erfüllen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von 2-Fluor-6-nitroanilinen der Formel I

$$\begin{array}{c|c}
R^{1}R^{2}N \\
\downarrow \\
V
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
F \\
X
\end{array}$$
(1)

in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoffe, C_1 - C_4 -Alkylgruppen, C_2 - C_4 -Hydroxyalkylgruppen, C_2 - C_4 - $(C_1$ - C_4 -Alkoxy)-alkylgruppen, C_2 - C_4 -Halogenalkylgruppen, C_2 - C_4 -Dihydroxyalkylgruppen, C_2 - C_4 -Aminoalkylgruppen oder Allylgruppen stehen und NR^1R^2 auch für einen N-haltigen, gegebenenfalls weitere N-, S- oder O-Atome enthaltenden 5- oder 6-gliedrigen Ring stehen kann,

X Wasserstoff, Fluor oder eine Gruppe NR^3R^4 darstellt, in der R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoffe, C_1 - C_4 -Alkylgruppen, C_2 - C_4 -Hydroxyalkylgruppen, C_2 - C_4 -Dihydroxyalkylgruppen, C_2 - C_4 -Aminoalkylgruppen oder Allylgruppen, C_2 - C_4 -Dihydroxyalkylgruppen, C_2 - C_4 -Aminoalkylgruppen oder Allylgruppen stehen und NR^3R^4 auch für einen N-haltigen, gegebenenfalls weitere N-, S- oder O-Atome enthaltenden 5- oder 6-gliedrigen Ring stehen kann, und Y Wasserstoff oder Fluor bedeutet, mit der Maßgabe, daß X und Y nicht gleichzeitig Wasserstoffe darstellen, zum Färben von Fasern natürlichen Ursprungs und synthetischen Fasern.

Unter Fasern natürlichen Ursprungs sind menschliche, tierische und pflanzliche Fasern wie z.B. Seide, Baumwolle, Leinen, Jute und Sisal und Keratinfasern wie Haare, Pelze, Wolle oder Federn aber auch regenerierte oder modifizierte Naturfasern wie z.B. Viskose, Nitro- und Acetylcellulose, Alkyl-, Hydroxylalkyl- und Carboxyalkylcellulosen zu verstehen. Aus der Klasser der synthetischen Fasern sind z.B. Polyamid-, Polyester-, Polyacrylnitril- und Polyurethanfasern zu nennen. Das Färben von Textilfasern geschieht vorzugsweise nach dem Aufziehverfahren bei Temperaturen über 90°C, andere für das Färben von Textilfasern übliche Färbeverfahren sind jedoch ebenfalls geeignet. Die 2-Fluor-6-nitroaniline der Formel I eignen sich jedoch besonders gut zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Besonders geeignet sind 2-Fluor-6-nitroaniline der Formel I, in denen \mathbb{R}^1 für eine Methylgruppe, eine 2-(Dimethylamino)ethylgruppe, eine Allylgruppe, eine 2-Methoxyethylgruppe oder eine 2-Hydroxyethylgruppe und \mathbb{R}^2 für Wasserstoff steht.

Auch 2-Fluor-6-nitraniline der Formel I, in denen NR^1R^2 für einen Morpholino- oder einen Pyrrolidinoring steht, eignen sich in besonderem Maße.

Einige der 2-Fluor-6-nitroaniline der Formel I sind literaturbekannte Substanzen, andere jedoch sind bisher noch nicht beschrieben worden. Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind daher 2-Fluor-6-nitroaniline der Formel I, in der R¹ und R² unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkylgruppen, C_2 - C_4 -Hydroxyalkylgruppen, C_2 - C_4 -(C_1 - C_4 -Alkoxy)-alkylgruppen, C_2 - C_4 -Halogenalkylgruppen, C_2 - C_4 -Dihydroxyalkylgruppen, C_2 - C_4 -Aminoalkylgruppen oder Alkylgruppen stehen und NR¹R² auch für einen N-haltigen, gegebenenfalls weitere N-, S- oder 0-Atome enthaltenden 5- oder 6-gliedrigen Ring stehen kann, X Wasserstoff, Fluor oder eine Gruppe NR³R⁴ darstellt, in der R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoffe, C_1 - C_4 -Alkylgruppen, C_2 - C_4 -Hydroxyalkylgruppen, C_2 - C_4 -(C_1 - C_4 -Alkoxy)-alkylgruppen, C_2 - C_4 -Halogenalkylgruppen, C_2 - C_4 -Dihydroxyalkylgruppen, C_2 - C_4 -Aminoalkylgruppen oder Allylgruppen stehen und NR³R⁴ auch für einen N-haltigen, gegebenenfalls weitere N-, S- oder 0-Atome enthaltenden 5- oder 6-gliedrigen Ring stehen kann, und Y Wasserstoff bedeutet.

Zur Synthese der neuen 2-Fluor-6-nitroaniline geht man z.B. vom 2,3,4-Tri-fluornitrobenzol (Handelsprodukt der Firma Hoechst, Deutschland) aus, aus dem durch Umsetzung mit den entsprechenden Aminen unter Fluorwasserstoffabspaltung die 2-Fluor-6-nitroaniline erhalten werden.

Bevorzugt werden die 2-Fluor-6-nitroaniline der Formel I zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren verwendet, da sie bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen unterhalb 40°C auf Keratinfasern bzw. menschliches Haar aufziehen und dieses intensiv einfärben. Es ist zu beachten, daß in der Haarfärberei an die Farbstoffe und an die erzielten Färbungen besondere Anforderungen gestellt werden. Die Farbstoffe müssen dermatologisch und toxikologisch unbedenklich sein, bei niedrigen Temperaturen auf die Haare aufziehen und gleichzeitig ein gutes Egalisierverhalten zeigen. Die Färbungen müssen gegen Haarbehandlungsmethoden, wie z.B. Dauerwellen, beständig sein. Diesen hohen Anforderungen werden die

- 4 -

2-Fluor-6-nitroaniline der Formel I bzw. die mit ihnen erzielten Färbungen in besonderem Maße gerecht.

Ein weiterer Patentgegenstand sind daher Haarfärbemittel enthaltend 2-Fluor-6-nitroaniline der Formel I in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Haarfärbemittel, und einen wasserhaltigen kosmetischen Träger.

Die Verbindungen der Formel I können dabei sowohl selbst als auch in Form ihrer wasserlöslichen Salze eingesetzt werden. Unter wasserlöslichen Salze sind Salze wie z.B. die Hydrochloride, Hydrobromide oder Sulfate zu verstehen, aber auch Salze, die durch Quaternierung von in den Verbindungen der Formel I enthaltenen Amino-Funktionen, z.B. mit Methyljodid, erhalten werden. Es ist nicht erforderlich, daß eine einheitliche Verbindung der Formel I verwendet wird, vielmehr kann auch eine Mischung verschiedener Verbindungen der Formel I zum Einsatz kommen. Die Farbstoffe der Formel I erzeugen Färbungen in einem weiten Bereich von gelb bis braun, wobei ihr Aufziehvermögen auf die Faser und ihr Egalisierverhalten überdurchschnittlich gut sind. Die erzielten Färbungen zeichnen sich außerdem durch sehr gute Licht-, Schweiß- und Waschechtheit aus.

Wasserhaltige kosmetische Träger sind z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z.B. in Shampoos, Schaumaerosolen oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Übliche Bestandteile solcher wasserhaltiger kosmetischer Zubereitungen sind z. B. Netz- und Emulgiermittel, wie anionische, nichtionische und ampholytische Tenside, z. B. Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate, α -Olefinsulfonate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole, Fettsäure und Alkylphenole, Sorbitanfettsäureester und Fettsäurepartialglyceride, Fettsäurealkanolaminde sowie Verdickungsmittel, wie z. B. Methyl- oder Hydroxycellulose, Stärke, Fettalkohole, Paraffinöle, Fettsäuren, ferner Parfumöle und haarpflegende Zusätze,

- 5 -

wie z. B. wasserlösliche kationische ampholytische und anionische Polymere, Proteinderivate, Pantothensäure und Cholesterin. Die Bestandteile der kosmetischen Träger werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diese Zwecke üblichen Mengen eingesetzt, z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Zur Modifikation der Färbungen können den 2-Fluor-6-nitroanilinen der Formel I vorzugsweise weitere übliche direktziehende Farbstoffe, wie z.B. andere Nitrobenzolderivate, Antrachinonfarbstoffe, Triphenylmethan- oder Azofarbstoffe oder aber auch übliche Oxidationshaarfarbstoffvorprodukte zugemischt werden, bei denen zwischen Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten zu unterscheiden ist. Entwicklerkomponenten bilden durch oxidative Kupplung untereinander oder gegebenenfalls in Gegenwart geeigneter Kupplerkomponenten die Oxidationshaarfarbstoffe aus. Als Entwicklersubstanzen werden z.B. primäre aromatische Amine mit einer weiteren in Paraoder Ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate und 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt. Als Kupplersubstanzen werden Metaphenylendiaminderivate, Naphthole. Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und Metaaminophenole verwendet.

Weitere direktziehende Farbstoffe und Oxidationshaarfarbstoffvorprodukte können in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Haarfärbemittel, enthalten sein.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann unabhängig von der Art der kosmetischen Zubereitung z.B. als Creme, Gel oder Shampoo im schwach sauren, neutralen oder alkalischen Milieu erfolgen. Bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem pH-Bereich von 6 bis 10. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 °C und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbe-

- 6 -

mittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Danach wird das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

- 7 -

<u>Beispiele</u>

<u>Herstellungsbeispiele</u>

| 1 | 2,4-Difluor-6-nitroanilin | Hai | nde l sprodu | ukt | der | Fa. | Wychem, | GB |
|----|---|-----|--------------|-----|-------|--------------|----------|----|
| 2 | 2,3-Difluor-6-nitro-N-methylanilin | s. | folgende | Her | ste | llvor | schrift | |
| 3 | N-(2,3-Difluor-6-nitrophenyl)- morpholin | s. | folgende | Her | ste | lìvor | rschrift | |
| 4 | N-(2,3-Difluor-6-nitrophenol)- N',N'-dimethylethylendiamin | s. | folgende | Her | ste | llvor | rschrift | |
| 4a | N,N,N-Trimethyl-2-(5,6-difluor- 2-nitroanilino)ethanaminiumjodid | s. | folgende | Her | ste | llvor | rschrift | |
| 5 | N-(2,3-Difluor-6-nitrophenyl)- allylamin | s. | folgende | Her | ste | llvor | schrift | , |
| 6 | N-(2,3-Difluor-6-nitrophenyl)- 2-methoxyethylamin | s. | folgende | Her | stel | llvor | rschrift | |
| 7 | 2,6-Bis-(methylamino)-3-nitro- fluorbenzol | s. | folgende | Her | `ste` | llvor | rschrift | |
| 8 | 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)- 3-nitrofluorbenzol | s. | folgende | Her | ·ste] | llvor | rschrift | |
| 9 | 2,6-Bis-(morpholino)-3-nitro-fluorbenzol | s. | folgende | Her | ste | I I vor | rschrift | |
| 10 | 2,6-Bis-(pyrrolidino)-3-nitro-fluorbenzol | s. | folgende | Her | 'ste | _ l l vor | schrift | |

PCT/EP95/00358 WO 95/21603

- 8 -

2,6-Bis-(ethylamino)-3-nitro-11 fluorbenzol

s. folgende Herstellvorschrift

2-Methylamino-6-ethylamino-3-12 nitrof luorbenzol

s. folgende Herstellvorschrift

2-Methylamino-6-N-morpholino-13 3-nitrofluorbenzol

s. folgende Herstellvorschrift

2: Eine Mischung bestehend aus 2,3,4-Trifluornitrobenzol (4,4 g) (Fa. Hoechst) und Methylamin (4,1 g in Form einer 40 %igen wäßrigen Lösung) in 25 ml Ethanol wurde 1 Std. bei 20 °C gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,3 g

Schmelzpunkt: 89 °C - 93 °C

3: Analog 2, jedoch mit Morpholin anstelle von Methylamin.

Gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 141 °C - 145 °C

4: Analog 2, jedoch mit N,N-Dimethylethylendiamin anstelle von Methylamin.

Gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 64 °C - 67,5 °C

4a: 1,23 g (5 mMol) der Substanz Nr. 4 wurden in 25 ml Toluol gelöst, bei 25 °C wurden 2,9 g (15 mMol) Methyljodid zugetropft. Anschließend wurde 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Produkt abgesaugt und im Vakuum bei 70 °C getrocknet.

Gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 244 °C - 249 °C

- 5: Analog 2, jedoch mit Allylamin anstelle von Methylamin. Gelbes Öl
- 6: Analog 2, jedoch mit 2-Methoxyethylamin anstelle von Methylamin. Gelbe Kristalle Schmelzpunkt: 54 °C - 57 °C
- 7: Eine Mischung bestehend aus 2,3,4-Trifluornitrobenzol (8,8 g) und Methylamin (16,5 g in Form einer 40 %igen wäßrigen Lösung) wurde 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

 Orange Kristalle
 Schmelzpunkt: 108 °C 111 °C
- 8: Analog 7, jedoch mit Ethanolamin (4 Mol-Äquivalente bezogen auf 2,3,4-Trifluornitrobenzol) anstelle von Methylamin.

 Orange Kristalle
 Schmelzpunkt: 124 °C 126 °C
- 9: Analog 7, jedoch mit Morpholin (3 Mol-Äquivalente bezogen auf 2,3,4-Trifluornitrobenzol) anstelle von Methylamin.

 Gelbe Kristalle

 Schmelzpunkt: 79 °C 82 °C
- 10: Analog 7, jedoch mit Pyrrolidin (4 Mol-Äquivalente bezogen auf 2,3,4-Trifluornitrobenzol) anstelle von Methylamin.

 Dunkelgelbes Öl
- 11: Analog 7, jedoch mit Ethylamin (6 Mol-Äquivalente bezogen auf 2,3,4-Trifluornitrobenzol, in Form einer 70 %igen, wäßrigen Lösung) anstelle von Methylamin.

Orange-Gelbe Kristalle Schmelzpunkt: 64 °C - 66 °C

- 10 -

12: 4,45 g Farbstoff 2 wurden bei 20 °C in 30 ml Ethylamin (in Form einer 70 %igen wäßrigen Lösung) eingetragen. Nach 3 Std. Rückfluß wurde nach Abkühlen auf ca. 20 °C das Produkt abgesaugt. Nach Nachwaschen mit Wasser wurde das Produkt im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

Orange Kristalle

Schmelzpunkt: 88 °C - 92 °C

13: Analog Farbstoff 12, jedoch mit Morpholin anstelle von Ethylamin.

Gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 125 °C - 128 °C

Anwendungsbeispiele

Färben von Textilfasern:

Zum Färben der Textilfasern wurde ein Mehrfaserbegleitgewebe (Multifiberfabric # 1, Loeffer Textilien, Nettersheim) verwendet. Ein solches Gewebe besteht aus 6 Textilstreifen, bestehend aus Polyacrylnitril, Acetylcellulose (Triacetat), Polyamid, Seide, Viskoseacetat und Wolle.

0,5 g des Farbstoffs (Verbindung 3, 4, 9, 10, 12, 13), 8 g Natriumsulfatdecahydrat und 2 g Natriumcarbonat wurden bei 60 °C in 100 ml Wasser gelöst. Dem Färbebad wurde das Mehrfaserbegleitgewebe zugegeben. Anschliessend wurde innerhalb von 45 Minuten auf eine Temperatur von 98 °C erhöht.
Diese Temperatur wurde 1 Stunde lang beibehalten, wobei das verdampfte
Wasser kontinuierlich ersetzt wurde. Danach wurde das gefärbte Gewebe zunächst mit kaltem und anschließend mit heißem Wasser gespült. Das Gewebe
wurde anschließend 20 Minuten lang in 250 ml 0,25 g Natriumlaurylsulfat
enthaltendem Wasser gekocht und anschließend gespült. Zum Schluß wurde das
Gewebe getrocknet. Die Färbeergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

| a |
|----------|
| - |
| |
| ٩ |
| P |
| \vdash |

| Fasertyp | 3 | 4 | 6 | 10 | 12 | 13 |
|-----------------|-------------|------------|-----------|-----------------------|-------------|-------------|
| PolyacryInitril | pastellgelb | knallgelb | knallgelb | knallgelb | knallgelb | hellgelb |
| Triacetat | | 1 | | blaßgelb | ı | • |
| Polyamid | blaggelb | hellgelb | blaßgelb | hellgelb | knallgelb | pastellgelb |
| Seide | grauorange | grauorange | korngelb | bernsteingelb | graugelb | grauorange |
| Viskoseacetat | 1 | ı | | , ⁵ t | • | • |
| Wolle | blaßgelb | gelb | hellgelb | butterblumen- gelb | pastellgelb | blaßgelb |

Färben von menschlichen Haaren

Es wurden Haarfärbecremes der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

| Fettalkohol C ₁₂₋₁₈ | 10 g |
|--|----------|
| Fettalkohol C ₁₂₋₁₄ + 2 EO Sulfat, Na-Salz (28 %i | ig) 25 g |
| Wasser 60 g | |
| Verbindung 1 - 13 | 1 g |
| Ammoniumsulfat | 1 g |
| konz. Ammoniaklösung bis | pH = 9.5 |
| Wasser | ad 100 g |

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe einer der Verbindungen 1 bis 13 wurde mit konzentrierter Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 9,5 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt. Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27 °C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet. Das Ergebnis der Färbeversuche ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

| Verbindung | Nuance des gefärbten Haares | |
|------------|--------------------------------|---|
| 1 | Olivgelb | |
| 2 | Orangege 1b | |
| 3 | Graubraun | |
| 4 | Khak i | |
| 4a | Honiggelb | |
| 5 | Absinthge1b | • |

- 13 -

| 6 | Olivgelb |
|-----|-------------|
| . 7 | Absinthgelb |
| 8 | Honiggelb |
| 9 | Olivbraun |
| 10 | Honiggelb |
| 11 | Honiggelb |
| 12 | Khaki |
| 13 | Olivbraun |
| | |

Es wurden Haarfärbecremes, die zusätzlich ein Oxidationshaarfarbstoffvorprodukt enthielten, hergestellt.

Beispiel 14

| p-Toluylendiamin | 0,66 g |
|---|--------------|
| Resorcin | 0,31 g |
| Verbindung 8 | 1,00 g |
| Na2S03 | 1,00 g |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | 1,00 g |
| konz. NH3-Lösung | bis pH = 9,5 |
| Wasser | ad 100 g |

Beispiel 15

| p-Amino-o-kresol | 0,37 g |
|---|----------------|
| 3-Methyl-4-aminophenol | 0,37 g |
| Verbindung 8 | 1,00 g |
| Na ₂ SO ₃ | 1,00 g |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | 1,00 g |
| konz. NH3-Lösung | bis $pH = 9.5$ |
| Wasser | ad 100 g |

- 14 -

Beispiel 16

| p-Amino-o-kresol | 0,37 g |
|---|--------------|
| p-Toluylendiamin | 0,44 g |
| Verbindung 8 | 0,50 g |
| HC Red Nr. 3 | 0,50 g |
| Na ₂ S0 ₃ | 1,00 g |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | 1,00 g |
| konz. NH ₃ -Lösung | bis pH = 9,5 |
| Wasser | ad 100 g |

Beispiel 17

| p-Toluylendiamin | 0,22 g |
|------------------------------------|--------------|
| 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)- | |
| propan x 4HC1 | 0,45 g |
| Tetraaminopyrimidin | 0,24 g |
| 2-Methylresorcin | 0,12 g |
| Verbindung 8 | 1,00 g |
| Na ₂ SO ₃ | 1,00 g |
| (NH4) ₂ SO ₄ | 1,00 g |
| konz. NH3-Lösung | bis pH = 9,5 |
| Wasser | ad 100 g |

Beispiel 18

| Verbindung 8 | 0,25 g |
|---|--------------|
| 1,4-Diaminoanthrachinon | 0,8 g |
| Tris-(2-hydroxyethyl)-2-nitro- | |
| 1,4-phenylendiamin | 0,1 g |
| Na ₂ SO ₃ | 1,0 g |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | 1,0 g |
| konz. NH ₃ -Lösung | bis pH = 9,5 |
| Wasser | ad 100 g |

Beispiel 19

| Verbindung 8 | 0,5 g |
|---------------------------------|--------------|
| p-Aminophenol | 0,073 g |
| 5-Amino-2-methylphenol | 0,062 g |
| Na ₂ S0 ₃ | 1,0 g |
| (NH4)2SO4 | . 1,0 g |
| konz. NH ₃ -Lösung | bis pH = 9,5 |
| Wasser | ad 100 g |

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfarbstoffvorprodukte und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 9,5 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde entweder durch Luftoxidation oder mit Hilfe 3 %iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung versetzt und vermischt. Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27 °C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

Die erzielten Ausfärbungen waren folgende:

Beispiel 14 : olivgrün

Beispiel 15: intensiv rotbraun

Beispiel 16 : violettbraun Beispiel 17 : dunkelgrün. Beispiel 18 : bronzebraun Beispiel 19 : goldbraun

Patentansprüche

1. Verwendung von 2-Fluor-6-nitroanilinen der Formel I

$$0_2N \xrightarrow{R^1R^2N} F \qquad (1)$$

in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoffe, C_1 - C_4 -Alkylgruppen, C_2 - C_4 -Hydroxyalkylgruppen, C_2 - C_4 - $(C_1$ - C_4 -Alkoxy)-alkylgruppen, C_2 - C_4 -Halogenalkylgruppen, C_2 - C_4 -Dihydroxyalkylgruppen, C_2 - C_4 -Aminoalkylgruppen oder Allylgruppen stehen und NR^1R^2 auch für einen N-haltigen, gegebenenfalls weitere N-, S- oder O-Atome enthaltenden 5- oder 6-gliedrigen Ring stehen kann,

X Wasserstoff, Fluor oder eine Gruppe NR^3R^4 darstellt, in der R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoffe, C_1 - C_4 -Alkylgruppen, C_2 - C_4 -Hydroxyalkylgruppen, C_2 - C_4 -(C_1 - C_4 -Alkoxy)-alkylgruppen, C_2 - C_4 -Halogenal-kylgruppen, C_2 - C_4 -Dihydroxyalkylgruppen, C_2 - C_4 -Aminoalkylgruppen oder Allylgruppen stehen und NR^3R^4 auch für einen N-haltigen, gegebenenfalls weitere N-, S- oder O-Atome enthaltenden 5- oder 6-gliedrigen Ring stehen kann, und Y Wasserstoff oder Fluor bedeutet, mit der Maßgabe, daß X und Y nicht gleichzeitig Wasserstoffe darstellen, zum Färben von Fasern natürlichen Ursprungs und synthetischen Fasern.

- 2. Verwendung von 2-Fluor-6-nitroanilinen der Formel I nach Anspruch 1 zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren.
- 3. Verwendung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I \mathbb{R}^1 für eine Methylgruppe, eine 2-(Dimethylamino)ethylgruppe,

eine Allylgruppe, eine 2-Methoxyethylgruppe oder eine 2-Hydroxyethylgruppe und \mathbb{R}^2 für Wasserstoff steht.

- 4. Verwendung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I NR^1R^2 für einen Morpholino- oder einen Pyrrolidinoring steht.
- 6. Haarfärbemittel enthaltend 2-Fluor-6-nitroaniline der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 5 in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Haarfärbemittel, und einen wasserhaltigen kosmetischen Träger.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International A. ration No

PCT/EP 95/00358 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/13 C09B51/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61K C09B IPC 6 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category ' 1-6 US-A-5 169 403 (CHAN ET AL.) 8 December A 1992 see the whole document 1,2,6 GB-A-2 186 587 (L'OREAL) 19 August 1987 see the whole document 1,2,6 EP-A-0 532 039 (BRISTOL-MEYERS SQUIBB COMPANY) 17 March 1993 see the whole document 1,2,6 FR-A-2 647 443 (HANS SCHWARZKOPF) 30 November 1990 see the whole document Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. X "T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone earlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such document. ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 26, 07, 95 18 July 1995 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016

Couckuyt, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International A ration No
PCT/EP 95/00358

| (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | | |
|--|--|-----------------------|--|--|
| tegory * | | Relevant to claim No. | | |
| | DE-A-40 18 335 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 12 December 1991 cited in the application see the whole document | 1,2,6 | | |
| ,Α | DE-A-42 40 684 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 9 June 1994 see the whole document | 1,2,6 | | |
| | DATABASE WPI Week 8632 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-209523 & JP-A-61 143 339 (KYORIN PHARMACEUTICIC LTD) see abstract | 5 | | |
| \ | EP-A-0 531 958 (MEDIOLANUM FARMACEUTICI) 17 March 1993 compound 17 see example 9 | 5 | | |
| A | BE-A-899 399 (KYORIN PHARMACEUTICAL LTD) 31 July 1984 intermediate see page 4 | 5 | | |
| X | SYNTH. COMMUN. (SYNCAV 00397911), vol. 23, no. 3, 1993 pages 357 -60, GEE K. R. ET AL. 'fluoroaryl azides' see page 359, line 10-11 | | | |
| x | JOURNAL OF FLUORINE CHEM., vol. 42, no. 2, 2 February 1989 GB, DAHIYAR. ET AL. 'heterocyclic systems' see page 246, paragraph 2 - page 247, paragraph 1 | 5 | | |
| x | KOGYO KAGAKU ZASSHI, vol. 70, no. 9, 1967 JAPAN, pages 1530-2, ISHIKAWA N. ET AL. 'fluorinated nitroanilines' see abstract | 5 | | |
| x | JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 73, no. 1, 24 January 1951 pages 153-155, FINGER G. ET AL. 'Aromatic fluorine compounds' intermediate product II see column 1 | 5 | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Aration No
PCT/EP 95/00358

| Patent document | Publication | Patent family member(s) | | Publication date | |
|------------------------|--------------|----------------------------|----------|---------------------|--|
| cited in search report | date | | | | |
| US-A-5169403 | 08-12-92 | US-A- | 5360930 | 01-11-94 | |
| | | US-A- | 5298029 | 29-03-94 | |
| | | US-A- | 5314505 | 24-05-94 | |
| GB-A-2186587 | 19-08-87 | LU-A- | 86309 | 10-09-87 | |
| PB-4-5100301 | 13 00 07 | BE-A- | 1000741 | 28-03-89 | |
| | | CA-A- | 1283125 | 16-04-91 | |
| | | CH-A- | 671334 | 31-08-89 | |
| | | DE-A- | 3704631 | 20-08-87 | |
| | | FR-A- | 2594330 | 21-08-87 | |
| | | JP-A- | 62246967 | 28-10-87 | |
| | | NL-A- | 8700364 | 01-09-87 | |
| | | SE-A- | 8700458 | 15-08-87 | |
| | | US-A- | 4845293 | 04-07-89 | |
| | 17-03-93 | US-A- | 5186716 | 16-02-93 | |
| EP-A-532039 | 17-03-33 | CA-A- | 2077618 | 14-03-93 | |
| | | US-A- | 5260488 | 09-11-93 | |
| | | DE-A- | 3917114 | 29-11-90 | |
| FR-A-2647443 | 30-11-90 | GB-A,B | 2232681 | 19-12-90 | |
| | | JP-A- | 3011043 | 18-01-91 | |
| | | US-A- | 5067967 | 26-11-91 | |
| | | US-A- | 5163970 | 17-11-92 | |
| DE-A-4018335 | 12-12-91 | NONE | | | |
| | 09-06-94 | WO-A- | 9412149 | 09-06-94 | |
| DE-A-4240684 | U3-U0-34 | #U // | | | |
| EP-A-531958 | 17-03-93 | IT-B- | 1251202 | 04-05-95 | |
| בו א ססנסס | | JP-A- | 5239028 | 17-09-93 | |
| | 31-07-84 | JP-C- | 1596080 | 27-12-90 | |
| BE-A-899399 | 31-07-04 | JP-B- | 2022934 | 22-05-90 | |
| | | JP-A- | 60123837 | 02-07-85 | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales enzeichen PCT/EP 95/00358

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 A61K7/13 C09B51/00 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüßtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61K C09B IPK 6 Recherchierte aber nicht zum Mindestprüßtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile 1-6 US-A-5 169 403 (CHAN ET AL.) 8.Dezember A 1992 siehe das ganze Dokument 1,2,6 GB-A-2 186 587 (L'OREAL) 19.August 1987 A siehe das ganze Dokument 1,2,6 EP-A-0 532 039 (BRISTOL-MEYERS SQUIBB A COMPANY) 17.März 1993 siehe das ganze Dokument 1,2,6 FR-A-2 647 443 (HANS SCHWARZKOPF) 30.November 1990 siehe das ganze Dokument -/--Siehe Anhang Patentfamilie X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anmeiaung ment kontaiere, sonaern nur zum verstandung des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X. Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiselhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

werden, wenn die Verbitnung mit einer Deternitätung einer Deternitätung einer Deternitätung einer Deternitätung eine Verbitnung mit einer Deternitätung einer Deternitätung eine Verbitnung mit einer Deternitätung eine Verbitnung mit einer Deternitätung eine Meiser Kategorie in Verbitnung diese Verbitnung mit einer Deternitätung eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlich worden ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 26. 07. 95 18.Juli 1995 Bevollmächtigter Bediensteter Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Couckuyt, P

Formblatt PCT/ISA/210 (Biatt 2) (Juli 1992)

Fax: (+31-70) 340-3016

3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales enzeichen
PCT/EP 95/00358

| ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | |
|--|--|
| The state of the s | iden Teile Betr. Anspruch Nr. |
| Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommen | |
| DE-A-40 18 335 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 12.Dezember 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument | 1,2,6 |
| DE-A-42 40 684 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 9.Juni 1994 siehe das ganze Dokument | 1,2,6 |
| DATABASE WPI Week 8632 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-209523 & JP-A-61 143 339 (KYORIN PHARMACEUTICIC LTD) siehe Zusammenfassung | 5 |
| EP-A-0 531 958 (MEDIOLANUM FARMACEUTICI) 17.März 1993 compound 17 siehe Beispiel 9 | 5 |
| BE-A-899 399 (KYORIN PHARMACEUTICAL LTD) 31.Juli 1984 intermediate siehe Seite 4 | 5 |
| SYNTH. COMMUN. (SYNCAV 00397911), Bd. 23, Nr. 3, 1993 Seiten 357 -60, GEE K. R. ET AL. 'fluoroaryl azides' siehe Seite 359, Zeile 10-11 | 5 |
| JOURNAL OF FLUORINE CHEM., Bd. 42, Nr. 2, 2.Februar 1989 GB, DAHIYAR. ET AL. 'heterocyclic systems' siehe Seite 246, Absatz 2 - Seite 247, Absatz 1 | 5 |
| KOGYO KAGAKU ZASSHI, Bd. 70, Nr. 9, 1967 JAPAN, Seiten 1530-2, ISHIKAWA N. ET AL. 'fluorinated nitroanilines' siehe Zusammenfassung | 5 |
| JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 73, Nr. 1, 24.Januar 1951 Seiten 153-155, FINGER G. ET AL. 'Aromatic fluorine compounds ' Zwischenprodukt II siehe Spalte 1 | 5 |
| | DE-A-40 18 335 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 12.Dezember 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument DE-A-42 40 684 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 9.Juni 1994 siehe das ganze Dokument DATABASE WPI Week 8632 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-209523 & JP-A-61 143 339 (KYORIN PHARMACEUTICIC LTD) siehe Zusammenfassung EP-A-0 531 958 (MEDIOLANUM FARMACEUTICI) 17.März 1993 compound 17 siehe Beispiel 9 BE-A-899 399 (KYORIN PHARMACEUTICAL LTD) 31.Juli 1984 intermediate siehe Seite 4 SYNTH. COMMUN. (SYNCAV 00397911), Bd. 23, Nr. 3, 1993 Seiten 357 -60, GEE K. R. ET AL. 'fluoroaryl azides' siehe Seite 359, Zeile 10-11 JOURNAL OF FLUORINE CHEM., Bd. 42, Nr. 2, 2.Februar 1989 GB, DAHIYAR. ET AL. 'heterocyclic systems' siehe Seite 246, Absatz 2 - Seite 247, Absatz 1 KOGYO KAGAKU ZASSHI, Bd. 70, Nr. 9, 1967 JAPAN, Seiten 1530-2, ISHIKAWA N. ET AL. 'fluorinated nitroanilines' siehe Zusammenfassung JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 73, Nr. 1, 24.Januar 1951 Seiten 153-155, FINGER G. ET AL. 'Aromatic fluorine compounds' ZWischenprodukt II |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales nzeichen
PCT/EP 95/00358

| | | | 1 . 0 . 7 = . | | |
|--|-------------------------------|--|--|--|--|
| Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung | |
| US-A-5169403 | 08-12-92 | US-A- US-A- US-A- | 5360930 5298029 5314505 | 01-11-94 29-03-94 24-05-94 | |
| GB-A-2186587 | 19-08-87 | LU-A- BE-A- CA-A- CH-A- DE-A- FR-A- JP-A- NL-A- SE-A- US-A- | 86309 1000741 1283125 671334 3704631 2594330 62246967 8700364 8700458 4845293 | 10-09-87 28-03-89 16-04-91 31-08-89 20-08-87 21-08-87 01-09-87 15-08-87 04-07-89 | |
| EP-A-532039 | 17-03-93 | US-A- CA-A- US-A- | 5186716 2077618 5260488 | 16-02-93 14-03-93 09-11-93 | |
| FR-A-2647443 | 30-11-90 | DE-A- GB-A,B JP-A- US-A- US-A- | 3917114 2232681 3011043 5067967 5163970 | 29-11-90 19-12-90 18-01-91 26-11-91 17-11-92 | |
| DE-A-4018335 | 12-12-91 | KEINE | | | |
| DE-A-4240684 | 09-06-94 | WO-A- | 9412149 | 09-06-94 | |
| EP-A-531958 | 17-03-93 | IT-B- JP-A- | 1251202 5239028 | 04-05-95 17-09-93 | |
| BE-A-899399 | 31-07-84 | JP-C- JP-B- JP-A- | 1596080 2022934 60123837 | 27-12-90 22 - 05-90 02-07-85 | |